

**РЕНГЕНОГРАФИЯ**  
**КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ**  
**ГЕТЕРОГЕННЫХ РАВНОВЕСИЙ**

**Казань**  
**2006**

**Составители:**

Латыпов З.М., Фицева Р.Г., Ибрагимова З.З.

**Редактор**

проф. Н.А.Улахович

**Рентгенография как метод исследования гетерогенных равновесий. Учебное пособие \ Латыпов З.М., Фицева Р.Г., Ибрагимова З.З.**  
– Казань: Казанский государственный университет, 2006. – 38 с.

Данное пособие предназначено для проведения лабораторных и практических работ по спецкурсу «Равновесия в гетерогенных неорганических системах». Теоретический раздел работы включен для ознакомления с основами метода исследования веществ с помощью рентгеновского излучения, с применяемой аппаратурой, а также со специальной методикой анализа поликристаллических материалов. Выполнение приведенных заданий способствует выработке умения и навыков для решения задач, с которыми приходится сталкиваться в исследовательской работе.

Пособие предназначено для студентов старших курсов химических факультетов университетов, аспирантов и научных работников.

УДК 54

Казанский государственный  
университет, 2006

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В книге излагаются основные теоретические, методические и практические вопросы по одному из основных методов исследования гетерогенных равновесий – рентгеновского анализа. Рентгенофазовый анализ позволяет идентифицировать различные фазы в их смеси на основе анализа дифракционной картины, даваемой исследуемым образцом. Основным методом фазового анализа является метод порошка, который получил широкое распространение из-за его простоты и универсальности. Современное усовершенствование методики рентгенофазового анализа, улучшение конструкций рентгеновских установок увеличило чувствительность и надежность анализа по идентификации фаз. Это привело к повсеместному внедрению рентгеновского анализа в практику работы химических лабораторий. Авторы сочли необходимым привести в пособии как методику работы с применением фотографического метода, так и с применением ионизационных (сцинтилляционных) счетчиков регистрации рентгеновских лучей, поскольку обе методики могут быть использованы в учебных лабораториях.

## 2. РЕНТГЕНОАНАЛИЗ

### *2.1. Возможности и преимущества рентгеновского анализа.*

При изучении кристаллических веществ с помощью рентгеноструктурного анализа имеется возможность решать следующие задачи: определение химического и фазового состава вещества, определение типа элементарной ячейки кристаллов, ее формы, параметров числа атомов, приходящихся на одну ячейку, расположение атомов в ячейке, определение ориентации монокристалла и т.д.

При фазовом анализе изучение поликристаллических объектов позволяет получать данные о фазовом составе препаратов, что необходимо при исследовании диаграмм состояния или их разрезов. Прецизионное определение параметров элементарных ячеек обычно является одним из способов уточнения границ областей гомогенности. Роль порошковой рентгенографии неоценима в тех случаях, когда синтез монокристаллов по тем или иным причинам невозможен.

Так как физико-химический анализ представляет собой учение, в основе которого лежит теория зависимости свойств веществ от их состава и строения, роль рентгеновского анализа при изучении гетерогенных равновесий в ФХА достаточно велика. Имеется четкая взаимосвязь между штрих-диаграммами, построенными по результатам рентгеновского анализа, и диаграммами состояния систем, получаемыми другими методами анализа:

дифференциально-термическим и микроскопическим.

Преимущество рентгеновского анализа заключается в том, что объект исследования не разрушается и для определения фаз достаточно небольшого количества вещества.

В зависимости от поставленной задачи и области применения рентгеноструктурного и фазового анализа требуются различные методические приемы и аппаратура.

## 2.2. Рентгеновские спектры и выбор излучения

Источником рентгеновского излучения, используемым в рентгенофазовом и рентгеноструктурном анализах, является рентгеновская трубка (рис. 1).

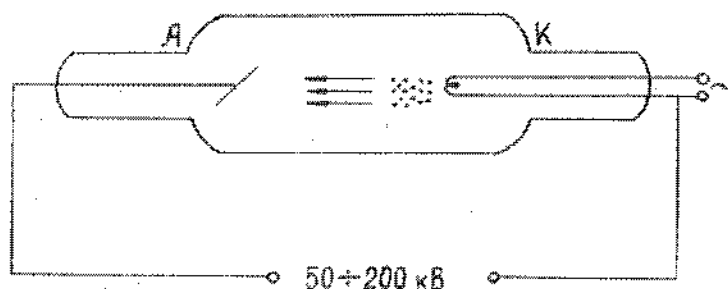


Рис. 1. Схема электронной рентгеновской трубки

В рентгеновской трубке поток электронов, испускаемый вольфрамовой спиралью (катодом), ускоряется из-за большой разности потенциалов между катодом и анодом (несколько десятков киловольт) и ударяется об анод. При этом происходят два основных процесса - торможение электронов (с одновременным возбуждением тепловых колебаний, т.е. нагревом анода и испусканием рентгеновских квантов, дающих сплошной спектр) и ионизация атомов (удаление электронов с внутренних и внешних электронных оболочек атомов). За счет последующих электронных переходов происходит излучение рентгеновских квантов, дающих линейчатый, или характеристический спектр, вид которого определяется материалом анода.

Коротковолновый край сплошного спектра, т.е. излучением минимальной длиной волны, определяется из соотношения

$$h\nu_{\max} = \frac{hc}{\lambda_{\min}} = eU,$$

где  $\nu$ ,  $\lambda$  - частота и длина волны рентгеновского излучения.  $e$  - заряд электрона,  $U$  - напряжение на трубке. Если выразить  $\lambda$  в ангстремах, а  $U$  - в киловольтах, то  $\lambda_{\min} = \frac{12,394}{U}$ . Максимальной интенсивности сплошного излучения отвечает примерно в полтора раза большая длина волны.

Ионизированные атомы материала анода переходят из возбужденного в основное состояние либо с одновременным испусканием рентгеновского излучения, либо путем безизлучательного перехода, когда энергия, связанная с переходом электрона на более низкий уровень, передается другому электрону, который выбивается за пределы атома (оже-электроны).

Если электрон выбивается с  $1s$ -орбитали, то возникает  $K$ -серия рентгеновского излучения, при удалении электрона с  $2s$  -  $2p$ -орбиталей -  $L$ -серия. Наиболее вероятны переходы на вакантную  $1s$ -орбиталь с уровней  $2p_{1/2}$  и  $2p_{3/2}$   $L$ -оболочки и  $3p_{3/2}$   $M$ -оболочки. Этим переходам отвечают линии рентгеновского спектра  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  и  $\beta_1$  соответственно, которые являются наиболее, интенсивными в спектре (рис. 2). Интенсивность остальных линий ( $\beta_2$ ,  $\beta_3$  и  $\beta_5$ ) примерно на три порядка ниже и их можно не принимать во внимание. Съемка рентгенограмм проводится почти исключительно на излучении  $K$ -серии. Для возбуждения этого излучения энергия попадающих на анод электронов должна быть больше или равна энергии связи  $1s$ -электрона. Минимальное напряжение, при котором это реализуется, называется потенциалом, или напряжением возбуждения ( $U_0$ ).

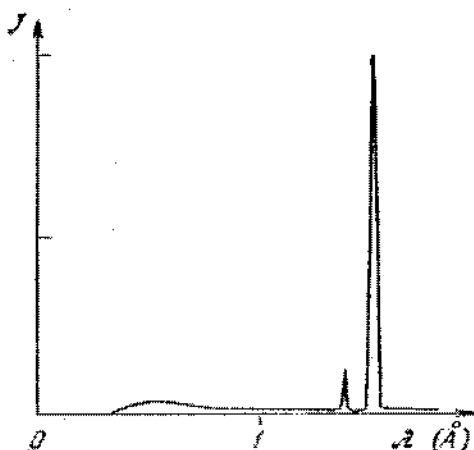


Рис. 2. Схема рентгеновского спектра (Cu - анод,  $U = 40$  кВ)

В качестве анодов рентгеновских трубок выбираются достаточно тугоплавкие металлы с хорошей теплопроводностью (Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Mo), так как основная часть энергии электронного пучка преобразуется в тепловую энергию. Наиболее широко применяются трубки с медным катодом. Длины волн характеристического излучения лежат для этих металлов (кроме молибдена) в интервале  $2.3-1.5 \text{ Å}$ , что удобно для исследования поликристаллических образцов, так как обеспечивает хорошую разрешающую способность. Рентгеновские трубки с Mo-анодом широко используются в рентгеноструктурном анализе монокристаллов, так как в этом случае важно иметь возможно полный набор экспериментальных данных, а это, как будет показано ниже, обеспечивается выбором излучения с меньшей

длиной волны.

Рентгеновское излучение рассматриваемого интервала длин волн (0.7-2.3 Å), проходя через вещество, рассеивается электронами (доля рассеяния ядрами атомов пренебрежимо мала) или вызывает процессы типа фотоэффекта: выбиваются электроны с различных уровней облучаемого образца, а это вызывает появление вторичного рентгеновского излучения. По длине волны и интенсивности вторичного излучения можно определить содержание того или иного элемента в образце, что используется в рентгенофлуоресцентном анализе. При съемке рентгенограмм такое вторичное излучение лишь увеличивает уровень фона, т.е. снижает качество рентгенограмм. Поскольку вторичное излучение и первичное, используемое для съемки, имеют близкие длины волн, применение амплитудных анализаторов для уменьшения влияния вторичного излучения на уровень фона обычно неэффективно.

Чтобы выбить электрон с той или иной оболочки, энергия рентгеновского кванта должна быть, конечно, больше энергии связи электрона, причем вероятность этого процесса тем больше, чем ближе эти энергии по величине. Суммарный эффект поглощения излучения веществом может быть охарактеризован линейным коэффициентом поглощения  $\mu$ . Тогда интенсивность излучения, прошедшего через пластинку толщиной  $d$ , будет равна

$$I = I_0 e^{-\mu d},$$

где  $I_0$  и  $I$  - интенсивности первичного пучка, прошедшего через пластинку. Для смеси веществ или соединений массовые коэффициенты поглощения, равные  $\mu/\rho$ , где  $\rho$  - плотность, могут быть рассчитаны по простой аддитивной схеме:

$$\mu/\rho = w_1 \mu_1/\rho_1 + w_2 \mu_2/\rho_2,$$

где  $w$  - массовая доля компонента смеси. При выборе оптимального излучения для съемки важно учитывать зависимость коэффициентов поглощения от длины волны излучения (рис. 3).

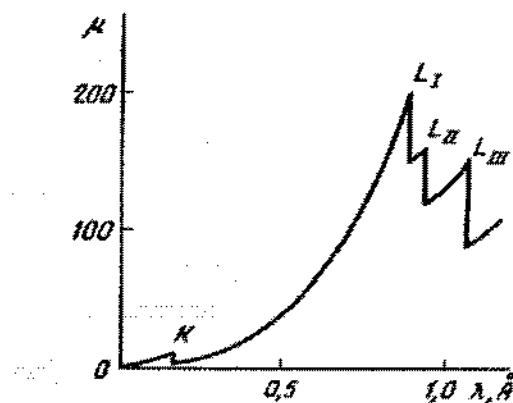


Рис. 3. Зависимость коэффициента поглощения рентгеновского излучения ( $\mu$ ) от длины волны ( $\lambda$ ) для платины

В спектрах поглощения рентгеновского излучения наблюдаются скачки, так называемые края полос поглощения, которые и соответствуют длинам волн излучения с энергией, необходимой для того, чтобы выбить электроны (в основном с  $1s$  - и  $2s$  -  $2p$ -уровней) за пределы атома. В тех случаях, когда внешние электронные оболочки не заняты или заняты частично, возможен переход электронов на эти оболочки. Поэтому края полос поглощения имеют тонкую структуру, анализ которой позволяет получить данные о плотности энергетических состояний в зоне проводимости твердого тела. Если же ниже зоны проводимости имеются дискретные незаполненные уровни, то в спектре поглощения появляются слабые дополнительные линии. Однако при рассмотрении спектров поглощения в связи с выбором излучения для съемки этими деталями можно пренебречь.

Если электрон выбивается с  $1s$ -уровня, то говорят о  $K$ -крае полосы поглощения, если же с уровня  $2s$  -  $2p$ -, то об  $L_I$  -,  $L_{II}$  - и  $L_{III}$ -краях. В интервалах между краями полос поглощения коэффициент  $\mu$  зависит от длины волны  $\lambda$  и порядкового номера поглощающего элемента  $z$ :  $\mu \approx k\lambda^3 z^3$ . Значение коэффициента  $k$  различно для разных участков спектра. Наибольшая интенсивность вторичного излучения  $K$ -серии наблюдается у элементов с порядковым номером на 2-3 меньше порядкового номера элемента, соответствующего материалу анода. В этом случае энергия  $K_\alpha$ -излучения лишь немного превышает энергию связи  $1s$ -электронов в облучаемом образце. У элемента с порядковым номером на единицу меньше, чем у материала анода,  $K$ -край находится между линиями  $K_\alpha$  и  $K_\beta$ , что может быть использовано для получения излучения с ослабленной линией  $K_\beta$ . Поскольку при переходе через  $K$ -край полосы поглощения  $\mu$  изменяется примерно на порядок, достаточно сравнительно тонкого "фильтра" (табл. 1), уменьшающего интенсивность  $K_\beta$ -излучения в 500-600 раз. Интенсивность

$K_{\alpha}$ -линии уменьшается при этом всего в 2 раза.

Таблица 1.

Длины волн наиболее употребительных анодов

Анод	$U_0$ , кВ	Длины волн, Å			Материал*, толщина фильтра, мм	Нежелательно применять для съемки соединений элементов
		$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$		
Cr	6.0	2.28962	2.29351	2.08480	V; 0.016	Ti, I - Ba
Fe	7.1	1.93597	1.93991	1.75653	Mn; 0.016	V, Cr, Ba - Nd
Co	7.7	1.78892	1.79278	1.62075	Fe; 0.018	Cr, Mn, La – Sm
Ni	8.3	1.65784	1.66169	1.50010	Co; 0.020	Cr, Mn, Fe, Ce-Gd
Cu	8.9	1.54051	1.54433	1.39217	Ni; 0.021	Fe, Co, Sm - Gd
Mo	20	0.70926	0.71354	0.63225	Zr; 0.118	Sr, Y

\* Приведена толщина фильтра, дающая ослабление  $\beta_1$ -линии до соотношения  $I_{\alpha}/I_{\beta_1} = 600$ .  
Интенсивность  $\alpha$ -линии ослабляется примерно в 2 раза.

Для Mo-излучения в качестве "фильтра" используют не Nb, а Zr, так как в этом случае в интервал между  $K_{\alpha}$ - и  $K_{\beta}$ -линиями попадают  $K$ -края полос поглощения и Nb и Zr, но у циркония край полосы поглощения ближе к линии Mo  $K_{\beta}$  и его применение более эффективно. В качестве фильтров удобнее использовать тонкие (около 0.02 мм) металлические пластинки, хотя можно взять, например, и оксиды элементов, если приготовление металлической фольги связано с трудностями. Конечно, более радикальным способом упрощения спектрального состава используемого излучения является применение кристаллов-монокроматоров.

Повышенное поглощение и вторичное излучение, связанное с наличием  $L$ -краев, может иметь место при съемке соединений некоторых лантанидов. В таблице 1 приведены длины волн наиболее употребительных типов излучения и указано, при съемке соединений каких элементов их не рекомендуется использовать. Если образец содержит несколько таких "нежелательных" элементов, необходимо вспомнить, что спектр поглощения сложного вещества является суммой спектров компонентов с коэффициентами, пропорциональными их весовой (или массовой) концентрации. Поэтому, например, рентгенограммы сплавов системы Cr - Ti удобно снимать на излучении Cr  $K_{\alpha}$  при малом содержании титана и Cu  $K_{\alpha}$  – при большом.

Несколько сложнее обстоит дело с выбором излучения для съемки препаратов элементов от иода до диспрозия, так как три полосы поглощения  $L$ -серии охватывают значительный интервал длин волн (0.3-0.35 Å). При обсуждении этого вопроса следует иметь в виду, что выгоднее



использовать излучение, возбуждающее только одну из полос, необходимо также помнить о зависимости коэффициента поглощения от  $\lambda^3$ . Поэтому при съемке рентгенограмм препаратов Ва, например, оптимальным является излучение  $\text{Cu } K_\alpha$ : полосам поглощения  $L_I$  -,  $L_{II}$  - и  $L_{III}$  соответствуют длины волн много меньшие, чем у этого излучения. Можно использовать то же излучение и при съемке препаратов Ду и Tb (возбуждается только линия  $L_{III}$ ). Во всех трех случаях интенсивность вторичного излучения и повышение фона невелики.

Рассеяние рентгеновских лучей электронами может быть когерентным (без изменения длины волны) и некогерентным. Во втором случае часть энергии рентгеновского кванта при упругом соударении передается электрону (эффект Комптона, который наблюдается в основном для жесткого рентгеновского излучения). Интерференция когерентно рассеянного излучения приводит к дифракционным эффектам. Поскольку длины волн рентгеновских лучей сравнимы с межплоскостными расстояниями в кристаллах, то кристаллы играют роль дифракционных решеток. Представим кристалл как комплекс параллельных плоскостей, на которых расположены атомы. Вследствие периодического строения расстояния между параллельными плоскостями будут одинаковы. Отраженные лучи будут усиливаться, если разность хода для лучей, отраженных от соседних плоскостей, окажется равной целому числу длин волн (рис. 4). Из рисунка нетрудно видеть, что это отвечает условию  $n\lambda = 2d\sin\theta$  (закон Брэгга-Вульфа). Действительно, разность хода лучей  $M_1A_1N_1$  и  $M_2A_2N_2$  равна  $B_2A_2C_2$ , т.е.  $2d\sin\theta$ , если расстояние между плоскостями  $d$ , а угол падения лучей  $\theta$ . Отсюда и следует уравнение Вульфа-Брэгга.

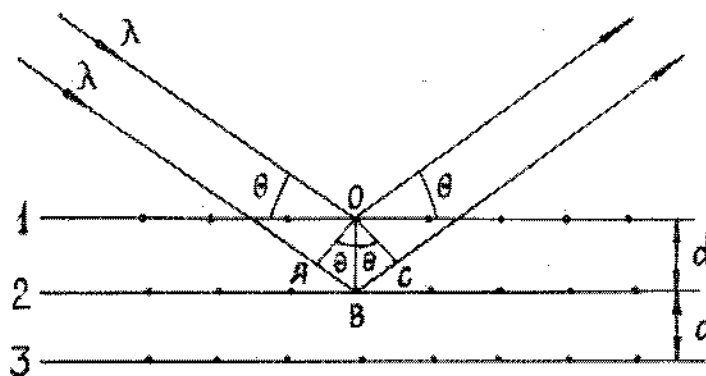


Рис. 4. К выводу закона Вульфа-Брэгга

При дифракции от поликристаллического образца дифракционные лучи образуют серии вложенных друг в друга конусов с общей вершиной в центре

образца. Приведенное уравнение не учитывает эффекта преломления, но коэффициенты преломления для рентгеновских лучей близки к единице и отличаются от нее на  $10^{-5} - 10^{-6}$  (в зависимости от среднего атомного номера материалов).

### 3. РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ПО МЕТОДУ ПОРОШКА

В лабораторной практике рентгеновский анализ применяется для идентификации различных фаз в их смеси на основе анализа дифракционной картины, полученной от исследуемых образцов. Основным методом фазового анализа является метод порошка из-за его простоты и универсальности. Метод порошка может быть применен также для определения параметров решетки для кристаллов кубической, тетрагональной и гексагональной сингоний.

#### 3.1. Элементарная ячейка кристалла.

##### *Кристаллографические индексы плоскостей*

Любой кристалл может быть построен параллельным переносом вдоль трех пространственных осей элементарной ячейки, которая выбирается так, чтобы ее ребра имели наименьшую длину, а симметрия была наиболее высокой и совпадала с симметрией кристалла. В общем случае элементарная ячейка кристалла (или его решетки) представляется параллелепипедом с ребрами  $\bar{a}$ ,  $\bar{b}$ ,  $\bar{c}$  углами между ними  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  (рис. 5).

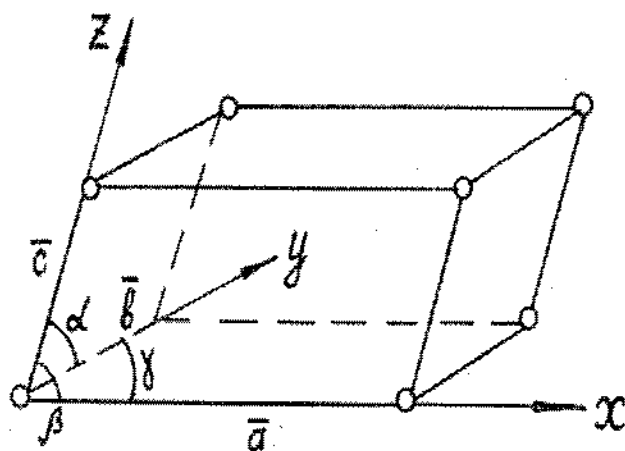


Рис. 5. Элементарная ячейка в трехмерной атомной сетке

Рассмотрим плоскость, проходящую через какие-либо узлы в пространственной решетке и отсекающую при этом на осях координат отрезки  $A$ ,  $B$  и  $C$ . Уравнение плоскости запишется в виде

$$\frac{x}{A} + \frac{y}{B} + \frac{z}{C} = 1,$$

где  $x$ ,  $y$ ,  $z$  - координаты произвольной точки плоскости. Так как узлы тоже

лежат на плоскости, то для них можно определить:  $x = m \cdot a$ ,  $y = n \cdot b$ ,  $z = p \cdot c$ , где  $m$ ,  $n$ ,  $p$  - целые числа. Подставляя  $x$ ,  $y$  и  $z$ , получим

$$m \frac{a}{A} + n \frac{b}{B} + p \frac{c}{C} = 1.$$

В этом случае можно привести отношение коэффициентов  $a/A$ ,  $b/B$ ,  $c/C$  к отношению простых целых чисел

$$a/A : b/B : c/C = h : k : l.$$

Эти три числа  $h$ ,  $k$ ,  $l$ , не имеющие общего множителя, используют для определения положения плоскостей в пространственной решетке. Их называют кристаллографическими индексами плоскостей (индексами Миллера) и заключают в круглые скобки ( $hkl$ ). Так как числа  $h$ ,  $k$ ,  $l$  обратно пропорциональны отрезкам  $A$ ,  $B$ ,  $C$ , отсекаемым плоскостью на координатных осях, при построении плоскости ( $hkl$ ) необходимо откладывать по осям координат числа отрезков  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , обратно пропорциональные ее индексам (рис. 6).

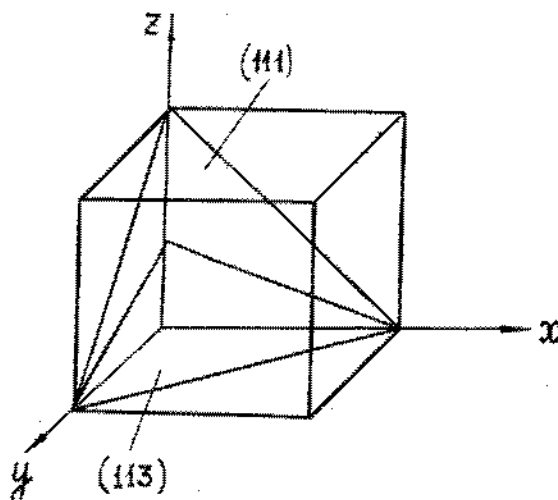


Рис. 6. Обозначения плоскостей в элементарной ячейке кристалла

### 3.2. Межплоскостные расстояния

В пространственной решетке можно провести семейство параллельных плоскостей с индексами ( $h k l$ ). Расстояние плоскостей друг от друга будет равно длине перпендикуляра, опущенного из начала координат на ближайшую плоскость. Обозначенное межплоскостное расстояние  $d$  можно вычислить из квадратичных уравнений:

для кристаллов кубической системы получим:

$$1/d^2 = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2},$$

для тетрагональной системы -

$$1/d^2 = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2},$$

для гексагональной системы –

$$1/d^2 = \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2},$$

где  $a$  и  $c$  - параметры элементарной ячейки.

Атомы в кристаллах расположены друг от друга на расстояниях, сравнимых с длиной электромагнитной волны рентгеновских лучей  $\sim 10$  нм. Рентгеновские лучи, рассеянные узлами решетки, интерферируют между собой и дают определенную дифракционную картину. Рассмотрим дифракционную картину, получающуюся при отражении рентгеновских лучей от семейства кристаллических плоскостей вещества. Пусть пучок первичных лучей с длиной волны  $\lambda$  образует угол  $\theta$  с плоскостью семейства параллельных атомных плоскостей 1, 2, 3... (см. рис. 4).

Так как рентгеновские лучи проникают вглубь кристалла, то отражение лучей произойдет как от плоскости 1, так и 2, 3... Отраженные от различных плоскостей лучи будут интерферировать между собой и дадут максимум интенсивности, если разность хода лучей равна целому числу длин волн:

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \theta.$$

### 3.3. Дифракционная картина для поликристаллов (порошков)

Поликристаллические образцы состоят из большого числа микросталлов, которые беспорядочно ориентированы по отношению друг к другу. Если диаметр пучка рентгеновского излучения составляет 1 мм, то под пучок попадает множество кристаллов. В громадной массе беспорядочно расположенных кристаллов всегда найдутся кристаллы, у которых некоторая плоскость ( $hkl$ ) окажется расположенной под углом  $\theta$ , удовлетворяющим уравнению Вульфа - Брэгга.

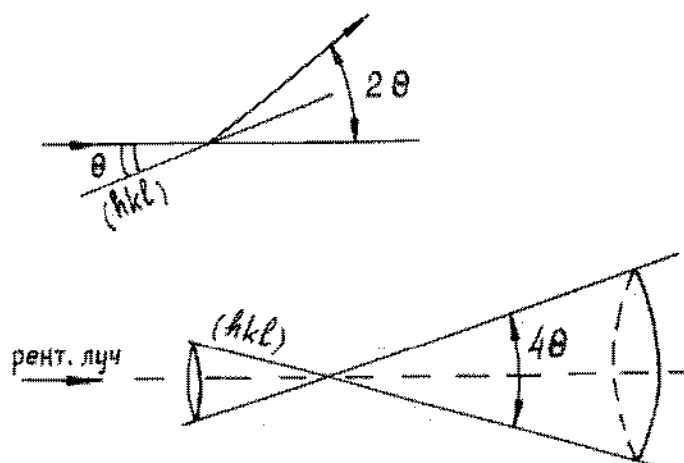


Рис. 7. Схема образования дифракционных конусов при отражении рентгеновских лучей от поликристаллов

В этих кристаллах от плоскости ( $h_1k_1l_1$ ) возникнут отраженные лучи,

образующие с направлением первичного пучка угол  $2\theta_1$  (рис. 7). Полный набор таких кристаллов получится таким, что они дадут отражение во всех направлениях вокруг первичного пучка, в сумме создавая конус с углом раствора  $4\theta_1$ . Для плоскости  $(h_2k_2l_2)$  получится второй конус отраженных лучей с углом при вершине  $4\theta_2$  и т.д.

Таким образом, для поликристаллических веществ получается картина интерференции в виде серии конусов, где каждый конус соответствует определенной системе параллельных атомных плоскостей с индексами  $(hkl)$ .

### *3.4. Методы регистрации рентгеновских излучений*

Для получения рентгенограмм методом порошка применяются аппараты, рассчитанные на фоторегистрацию или же ионизационную регистрацию рентгеновских лучей.

Фотографический метод удобен тем, что на рентгенограмме получается вся дифракционная картина в целом. При этом требуется небольшое количество вещества порядка  $0.01 \div 0.1$  г.

Для съемки рентгенограмм на фотопленке наиболее часто пользуются камерами Дебая РКД-57, РКУ-86 и РКУ-114. Имеются специальные камеры - монохроматоры с большей разрешающей способностью: камера Гинье FR-503 с монохроматором по Иогансону (излучение  $K_{\alpha_1}$ ) и камера Гинье FR -552 с монохроматором по Иогану (излучение  $\alpha_{\text{ср.}}$ ).

При проведении фазового анализа веществ, у которых кристаллы относятся к средним сингониям или параметры ячеек небольшие (у высших сингоний), можно пользоваться камерами Дебая с небольшой разрешающей способностью: РКД-57, РКУ-86. Камеру РКУ-86 можно использовать для прецизионных определений периодов идентичности.

При съемке рентгенограмм на фотопленке, ее располагают по цилиндрической поверхности, ось которой перпендикулярна падающему на образец лучу (рис. 8). В этом случае на пленке получают следы от пересечения с ней многих интерференционных конусов.

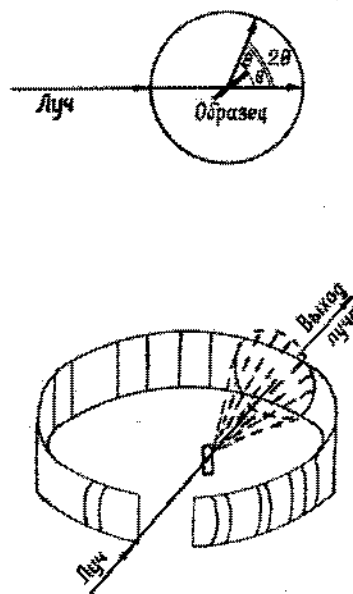


Рис. 8. Схема расположения пленки при съемке рентгенограмм цилиндрическими камерами

Эти следы дают попарно симметричные дуги, расстояние между которыми  $2l$  пропорционально углам отражения. Угол  $\theta$  определяется из соотношения  $\theta^\circ = \frac{90}{\pi R} \cdot l$ , где  $R$  - радиус изогнутой пленки. Если диаметр цилиндрической кассеты  $2R$  равен 57.3 мм, то  $\theta = 1$  мм. Это означает, что  $\theta$  в градусах будет равен половине расстояния между симметричными линиями рентгенограммы, выраженного в миллиметрах.

В цилиндрической камере рентгенопленку можно располагать двумя способами. При укладке пленки по Дебаю - Шереру используется рентгенопленка с одним отверстием в центре у выхода луча, а концы ее сходятся у отверстия камеры у входа луча (рис. 8). При установке асимметрично (по Страуманису) концы пленки сходят - у одного из концов диаметра, перпендикулярного лучу, а на пленке имеются два отверстия, расположенные ассимметрично по отношению хода луча (рис. 9).

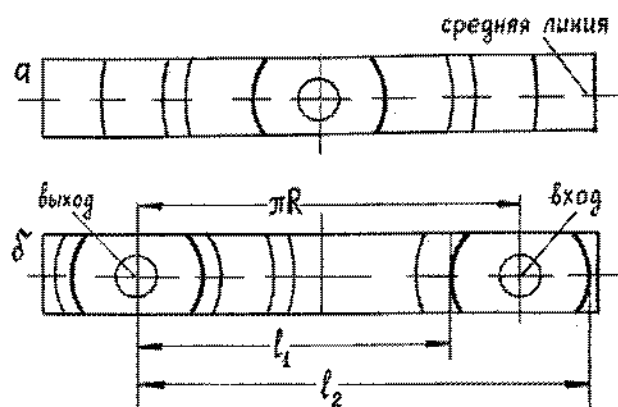


Рис. 9. Симметричные и несимметричные рентгенограммы

### 3.5. Рентгеновские дифрактометры

В последнее время широкое распространение получили рентгеновские дифрактометры - установки, позволяющие получать рентгенограммы путем ионизационной регистрации.

В большой группе приборов для структурного и фазового анализов рентгеновское излучение регистрируется с помощью различного типа счетчиков (рис. 10). В этой области около 20-30 лет назад произошли существенные и принципиальные изменения, связанные с заменой ионизационных счетчиков Гейгера-Мюллера на более совершенные пропорциональные и сцинтилляционные счетчики. Принципиальное преимущество двух последних типов счетчиков - зависимость регистрируемого сигнала от энергии кванта, т.е. от длины волны излучения, что позволяет использовать в регистрирующих устройствах дискриминаторы или амплитудные анализаторы. С помощью подобных схем можно резко снизить фон от "белого" излучения, обладающего

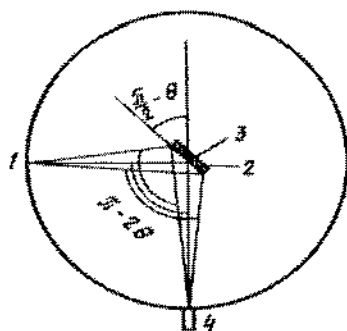


Рис. 10. Схема фокусировки в дифрактометре (по Брентано): 1 - источник; 2 - образец; 3 - след первичного пучка; 4 - счетчик

значительно меньшей длиной волны, а также от вторичного, люминесцентного излучения. При этом происходит значительное улучшение качества дифрактограмм. Ионизационный счетчик обычно представляет собой цилиндр с проволочным анодом по оси цилиндра и коаксиально расположенным цилиндрическим катодом. Счетчик наполнен газом, и на электроды подается постоянное напряжение. В отличие от счетчиков "жесткого" излучения счетчики рентгеновского излучения имеют окошки из бериллия или слюды, через которые излучение попадает внутрь него. При этом происходит первичная ионизация газа. Вторичные процессы включают переход иона в основное состояние с испусканием квантов флуоресцентного рентгеновского излучения, оже-электронов и вторичную ионизацию. В зависимости от разности потенциалов на электродах счетчика дальнейшие процессы протекают по-разному, но во всех случаях каждому кванту

излучения соответствует импульс тока, величина которого определяется первичной ионизацией (т.е. энергией кванта) и разностью потенциалов между электродами  $V$  (рис. 11).

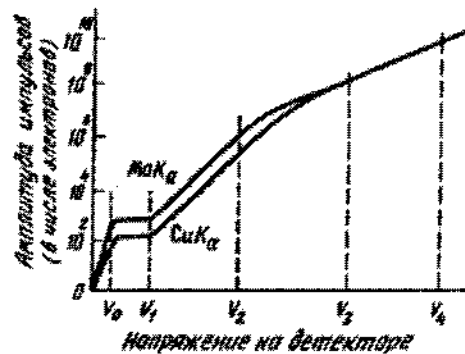


Рис. 11. Зависимость амплитуды импульса в счетчике от энергии первичного кванта и разности потенциалов в электродах счетчика  $V$

При  $V < V_0$  происходит рекомбинация части ионов и электронов, в интервале  $(V_0 - V_1)$  электродов достигают все ионы, образовавшиеся при попадании кванта излучения (это режим работы ионизационной камеры). Амплитуда импульса зависит только от энергии кванта. Недостаток такого счетчика — малая величина импульса в случае сравнительно мягкого рентгеновского излучения: усиление таких малых импульсов нецелесообразно, поэтому ионизационные камеры не используются.

В интервале  $(V_1 - V_2)$  ускорение электронов, образовавшихся при ионизации, происходит до таких энергий, когда они могут вызывать ударную ионизацию газа-наполнителя. Число электронов увеличивается в  $H$  раз ( $H$  — коэффициент газового усиления),  $H$  зависит от разности потенциалов  $V$ , поэтому для получения пропорциональности между величиной импульса и энергией кванта необходимо жестко стабилизировать величину  $V$ . В таком режиме работают пропорциональные счетчики. Амплитуда импульса на 3-4 порядка больше, чем в случае ионизационной камеры. При  $H \approx 10^4$  возможно также возбуждение молекул газа с последующим излучением квантов с энергией в области коротковолнового ультрафиолета. Для предотвращения этого к основному одноатомному газу-наполнителю (Ar, Kr, Xe) добавляют многоатомные газы.

Область  $(V_2 - V_3)$  соответствует режиму работы полупропорционального счетчика. Поскольку в этом случае нет строгого соответствия амплитуды импульса энергии кванта, такие счетчики нельзя использовать в комбинации с амплитудным анализатором, и они мало используются в дифрактометрах. В



пропорциональных счетчиках такая зависимость есть, но она имеет статистический характер из-за малого числа пар ионов, образующихся при первичной ионизации. Поэтому обычно практически невозможно разделить с помощью амплитудного анализатора сигналы от излучения с близкими длинами волн, например  $K_\alpha$  и  $K_\beta$ , но можно снизить фон от "белого" или флуоресцентного излучения.

В большинстве дифрактометров первого поколения использовались счетчики Гейгера-Мюллера, работающие в области ( $V_3 - V_4$ ). При  $V > V_4$  возможен пробой, т.е. разряд без первичной ионизации излучения. В этом интервале происходит ускорение электронов и ионов до таких энергий, что разряд охватывает все пространство счетчика за счет не только ударной ионизации, но и испускания возбужденными атомами и ионами квантов ультрафиолетового излучения.

Разряд становится самостоятельным, т.е. независимым от попадания новых квантов излучения. Прекращение разряда происходит вследствие уменьшения разности потенциалов на электродах (экранирование анода малоподвижными положительными ионами и падение напряжения на сопротивлении, включенном последовательно со счетчиком, при большем разрядном токе). Для предотвращения нового разряда, который может возникнуть, если в пространстве счетчика сохранятся возбужденные атомы до момента, когда восстановится разность потенциалов на электродах, добавляют многоатомные молекулы органических соединений или галогены. Органические добавки, в конце концов, разлагаются, а атомы галогенов рекомбинируют вновь, давая молекулы. Поэтому срок работы счетчиков с галогенными добавками значительно больше. Большая амплитуда импульсов позволяет регистрировать их без усиления.

В последние десятилетия получили широкое распространение сцинтилляционные счетчики. Они состоят из люминесцирующего кристалла (например, NaI, активированный таллием), фотоэлектронного умножителя и усилителя. Рентгеновский квант вызывает ионизацию большого числа атомов или ионов в кристалле, которые испускают ультрафиолетовое излучение, возвращаясь в стабильное состояние. Кванты этого излучения выбивают электроны с катода фотоумножителя, которые после ускорения попадают на электрод умножительной системы (динод). Каждый из электронов выбивает вторичные электроны, и после повторения этого процесса на 10-15 каскадах первоначальный импульс усиливается в  $10^7$ - $10^8$  раз. Для регистрации достаточно усиления этих импульсов примерно в тысячу раз. Как и в случае пропорциональных счетчиков, амплитуда импульса пропорциональна энергии кванта и возможно применение дифференциальной дискриминации (с теми

же оговорками относительно статистического характера процесса).

Эффективность счетчиков (т.е. число зарегистрированных импульсов по отношению к числу квантов) зависит от ряда причин, в том числе и от поглощения окном счетчика, что особенно важно для рентгеновского излучения с большой длиной волны. Важной характеристикой счетчиков является мертвое время (у пропорционального и сцинтилляционного счетчиков оно равно около 10 с, у счетчиков Гейгера-Мюллера - на два порядка больше). Это время, разделяющее возможную регистрацию квантов, последовательно попадающих в счетчик. Собственный фон счетчиков - еще одна существенная характеристика. Он также меньше у пропорциональных и сцинтилляционных счетчиков с амплитудными анализаторами. Есть и другие параметры, характеризующие счетчики, но они нами рассматриваться не будут.

Дифрактометры обладают рядом преимуществ перед камерами с фотографической регистрацией, хотя у них есть и недостатки. К числу достоинств следует отнести большую точность определения интенсивностей, возможность регистрации профиля линий, регистрацию части дифракционной картины, и т.д. Однако для практической реализации этих потенциальных преимуществ необходима тщательная подготовка образцов к исследованию. При фотографической регистрации исследователь имеет возможность наблюдать распределение интенсивности по дифракционной линии и их отклонения от идеальной картины, обусловленные большой зернистостью образца, преимущественной ориентацией кристаллитов (текстурой). Поэтому такие факторы не могут быть источником грубых экспериментальных ошибок. В дифракто-метре регистрируется распределение интенсивностей лишь вдоль середины дифракционных линий. Предусмотренное во многих случаях вращение образца не может в полной мере устранить источники возможных ошибок. Для уменьшения влияния текстуры приходится иногда добавлять в исследуемый образец аморфный наполнитель, который препятствует преимущественной ориентации кристаллов. Образец для съемки готовится в виде плоского шлифа, суспензии с клеем, нанесенной на плоскую поверхность, либо путем заполнения специальной кюветы. Во всех случаях образец имеет плоскую поверхность и при съемке происходит фокусировка дифракционных линий, так как вследствие одновременного вращения образца и счетчика для регистрируемой линии сохраняется необходимое равенство углов между первичным и отраженным лучами и поверхностью образца (рис. 10). Запись дифракционных линий производится на диаграммную ленту или выводится в виде таблицы. Образцы, чувствительные к воздействию воздуха или паров

воды, могут быть изолированы от внешней среды тонкой пленкой. Современные дифрактометры снабжены управляющими ЭВМ, которые могут быть также использованы для первичной обработки и хранения получаемой информации.

Известны многочисленные конструкции приставок к дифрактометрам для съемки при высоких и низких температурах.

При всех своих преимуществах дифрактометры обладают все же несколько меньшей разрешающей способностью в области малых дифракционных углов, чем камеры-монокроматоры. Это объясняется значительным влиянием неоднородностей поверхности образца на качество дифрактограмм при малых  $\theta$  (в съемке на прохождение, которая реализуется в камерах-монокроматорах, особенно хорошо регистрируются как раз линии при небольших  $\theta$ ).

Для количественных измерений интенсивностей толщина образца должна быть достаточно большой, чтобы исключить влияние угла падения излучения на реально облучаемый объем образца. В общем, количество вещества, необходимое для съемки, в несколько раз больше, чем в камере-монокроматоре, и почти на два порядка больше, чем минимальное количество для съемки в камере Дебая. Толщина образца  $d$  должна удовлетворять условию  $\mu d \geq 3.5$ . Для веществ с низкими коэффициентами поглощения соблюдение указанного условия иногда приводит к дополнительному уширению линий, так как в создании дифракционной линии принимает участие толстый слой образца. В этом случае приходится варьировать его толщину для точного измерения интенсивностей и точной регистрации положения и профиля дифракционных линий (тонкий образец). В качестве примера может быть рассмотрен дифрактометр XZG-4. Он состоит из источника рентгеновского излучения для структурного анализа ИРИС (в котором предусмотрена эксплуатация одновременно двух рентгеновских трубок, расположенных вертикально или горизонтально). Защитное устройство обеспечивает снижение дозы рентгеновского излучения до уровня, предусмотренного техникой безопасности (не более 0.25 мр/ч на расстоянии 5 см от поверхности источника. Для регистрации используется пропорциональный или сцинтилляционный счетчик с амплитудным анализатором. Вертикальная и горизонтальная расходимости первичного и отраженного пучков ограничиваются с помощью системы диафрагм. Вертикальную расходимость уменьшают также с помощью щелей Соллера (стопка тонких параллельных пластинок длиной около 30 мм с зазором между ними около 0.5 мм). Ограничение расходимости необходимо для получения узких линий. При графическом методе записи проходится диапазон

регистрируемых углов с шагом  $0.001^\circ$  и регистрацией на ленте в виде кривой  $I(2\theta)$ . Через каждый градус  $2\theta$  на диаграммной ленте наносится отметка. Этим методом можно быстро записать всю дифрактограмму (скорость движения счетчика  $1/16 - 6^\circ/\text{мин}$ ). Точность регистрации уменьшается с ростом скорости, этот метод обычно используется для рутинного фазового анализа. При интеграционном методе количество импульсов, зарегистрированных в данном интервале углов, выдается на цифropечатающее устройство. При шаговом методе регистрация излучения производится через заданные интервалы углов с неподвижным счетчиком и образцом в момент измерения. Этот метод удобен для регистрации отдельных линий и применяется для более точного определения интенсивностей, положения и профиля линий, что необходимо при прецизионном определении параметров решетки, рентгеноструктурном анализе методом порошка, количественном фазовом анализе и изучении дефектов. В дифрактометре STADI (фирма "Штое", ФРГ) предусмотрена возможность съемки как на отражение (по схеме Брэгга-Брентано), так и на прохождение. Для монохроматизации излучения используется изогнутый монокристалл германия, и съемка ведется на излучении  $K_{\alpha_1}$ , например,  $\text{Cu } K_{\alpha_1}$ . Помимо сцинтилляционных счетчиков применяются пропорциональные позиционные счетчики двух типов. С помощью этих счетчиков возможна одновременная регистрация излучения не в узком интервале углов (определяемом шириной щели счетчика), а в интервале  $4-7$  или около  $45^\circ 2\theta$ . Во втором случае анод представляет собой проволоку, изогнутую таким образом, что она совпадает с окружностью фокусировки в дифрактометре. Каждый квант излучения дает два импульса (один проходит через цепь задержки). Разность времени поступления этих импульсов в дискриминатор определяет дифракционный угол. Эти данные накапливаются в процессе измерения в 4096-канальном анализаторе, преобразуются в данные для компьютера и передаются на графopостроитель. Таким образом, при неподвижном счетчике можно зарегистрировать дифракционную картину в широком интервале углов, а меняя расположение счетчика - во всем нужном интервале. Затем проводится сопоставление с эталонами. Время регистрации значительно меньше, чем в случае "точечных" счетчиков, что особенно удобно при изучении фазовых переходов и их кинетики, а также экспрессного фазового анализа. С помощью линейного позиционного счетчика, перекрывающего интервал углов  $4-7^\circ 2\theta$ , можно получить прецизионные данные о профиле линий, например, при структурном анализе полнопрофильным методом Ритвелда. Этот же дифрактометр может быть использован и с источником синхротронного излучения.

#### 4. ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВ

Как было уже сказано, любой кристалл может быть представлен состоящим из системы параллельных атомных плоскостей  $(h_1k_1l_1)$  с межплоскостным расстоянием  $d_1$  или из плоскостей  $(h_2k_2l_2)$  с межплоскостным расстоянием  $d_2$  и т.д. Из рентгенограммы поликристалла можно рассчитать и определить набор межплоскостных расстояний  $d_1, d_2, d_3...$  для данного образца. Поскольку каждое вещество имеет свой строго определенный набор различных  $d$ , можно провести химический и фазовый анализ состава исследуемого вещества, пользуясь существующими таблицами и справочниками, в которых указаны межплоскостные расстояния для большого числа химических соединений и простых веществ.

Порошковая рентгенограмма получается в виде линий разной степени интенсивности. Отсюда можно получить две характеристики; положение линий зависит только от размеров элементарной ячейки (для излучений определенной длины волны). Интенсивность линий является функцией координат атомов ячейки.

Из рентгенограммы путем измерения и расчета может быть получен угол отражения  $\theta$  для набора линий. Каждому значению  $\theta$  соответствует определенное межплоскостное расстояние  $d_{h\ k\ l}$ , отражение от которого дает соответствующую линию. В случае близких величин  $d_{h\ k\ l}$  возможно наложение линий друг на друга, тогда следует пользоваться рентгеновскими камерами с большей разрешающей способностью.

Таким образом, для анализа вещества необходимо иметь набор межплоскостных расстояний  $d_{h\ k\ l}$  и относительные интенсивности  $I$  соответствующих линий на рентгенограмме.

##### 4.1. Промер и расчет дебаеграмм и дифрактограмм

Рассмотрим порядок расчета рентгенограммы при фазовом анализе. Для этого проводятся средняя линия снимка ("экватор"), а также осевые линии у входного и выходного отверстий (рис. 9). Затем все линии рентгенограммы нумеруют, начиная от той, которой отвечает наименьший угол  $\theta$ . Эта линия (I) находится ближе других к выходу рентгеновского луча. Затем готовят таблицу для записи результатов (см. табл. 2) и измеряют расстояние  $2l$  между симметричными линиями, обычно при помощи линейки с делениями в 1 мм или 0.5 мм. Более точные результаты дает промер пленки в компараторе. В измеренное значение  $2l_{\text{изм}}$  вносится поправка на диаметр столбика образца  $2q$  по уравнению

$$2l_{\text{испр}} = 2l_{\text{изм}} - 2q.$$

Откуда возникает эта поправка, ясно из рис. 12. Как видно поглощение в

образце вызывает сдвиг линии: если бы поглощения в образце не было, середина линии отвечала бы точке I, в случае поглощения - точке II. Линия смещается в сторону больших углов и поправка на поглощение всегда вычитается. Далее рассчитываем брэгговский угол

$$\theta^0 = \frac{90}{\pi R} \cdot l.$$

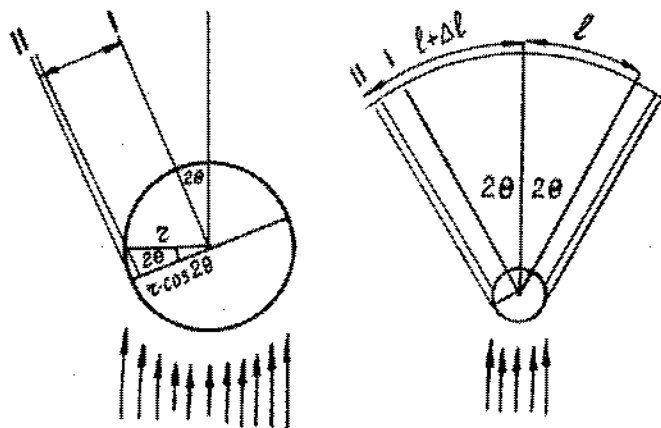


Рис. 12. К выводу поправки на поглощение

Если диаметр камеры  $2R = 57.3$  мм, то  $\theta = l$  мм. Найдя  $\theta$  для всех рефлексов рентгенограммы по специальным таблицам, можно сразу найти межплоскостные расстояния  $d_{hkl}$ , или же рассчитать  $\sin \theta$  и найти  $d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta}$ .

Второй величиной, необходимой для правильной идентификации вещества, является интенсивность линий.

Для качественного фазового анализа можно ограничиться визуальной оценкой интенсивностей, а при необходимости более точной оценки пользуются микрофотометрами, например, типа МФ-4. Для визуальной оценки вполне достаточна семибалльная шкала интенсивностей: очень яркая - 10, яркая - 7, средняя - 5, среднеслабая - 3, слабая - 2, очень слабая - 1, очень-очень слабая - 1/2.

Для более точных расчетов проводят измерение интенсивности рефлексов рентгенограммы микрофотометром в столбальной шкале.

С дифрактометром (ДРОН) задача исследователя намного облегчается. На дифрактограмме записывается кривая изменения интенсивности в зависимости от угла отражения и всегда отмечается, с какого градуса начинается запись для образца. В процессе записи счетчик автоматически фиксирует угловые отметки, как правило, через  $0.5^\circ$ . При расчете  $d_{hkl}$  для пиков интенсивности необходимо найти величину угла  $\theta^\circ$  с точностью до  $0.05^\circ$ . Это находится промером расстояния от отметки градуса до проекции на

линию фона вершины данного пика. Интенсивность пика  $I$  определяется из высоты пика над фоном. Линия фона проводится усредненно по нескольким участкам снимка. Для расчетов относительной интенсивности высота самой яркой линии принимается за 100 баллов. Межплоскостные расстояния для рассчитанных углов находят по таблицам в зависимости от типа излучения.

На практике рентгенограммы часто снимают без фильтра, и на них присутствуют не только  $\lambda_\alpha$ , но  $\lambda_\beta$  -линии. Каждой линии  $(hkl)_\beta$  соответствует линия  $(hkl)_\alpha$ , причем соотношение интенсивностей около  $I_\alpha/I_\beta = (4\div 5):1$ , и  $(hkl)$  сдвинута в сторону больших углов  $\theta$ . Поэтому на практике наиболее удобен (для исключения этих линий) следующий порядок действий. Вначале для всех линий на рентгенограмме находим значения  $d(hkl)$ . Поскольку  $\beta$ -линии могут быть только с такими  $d$ , которые соответствуют наиболее ярким  $\alpha$ -линиям, взяв значение  $d$  для яркой  $d$ -линии, находим соответствующее значение в графе  $d_\beta$  и угол  $\theta$ , отвечающий этому значению. Если среди линий снимка есть линия с близким  $\theta$  и меньшей интенсивностью, чем соответствующая  $\alpha$ -линия, то они приписываются  $\beta$ -излучению и исключаются.

При отсутствии таблиц можно пользоваться соотношением

$$\sin\theta_\alpha/\sin\theta_\beta = \lambda_\alpha/\lambda_\beta$$

и вычислять, пользуясь логарифмической линейкой. Результаты промера дебаеграммы записывают в таблицу 2.

Таблица 2.  
Расчет рентгенограммы поликристалла.

№	$I$	$I_{\text{изм}}$	$\theta$	$\sin\theta$	$\alpha/\beta$	$d_\beta$ , нм

#### 4.2. Определение фазового состава смеси веществ

Так как не существует двух веществ, дающих совершенно одинаковые дифракционные картины отражения рентгеновских лучей, рентгенограмма является индивидуальной характеристикой химического соединения. Из порошковой рентгенограммы можно получить две специфические характеристики: положение линий на рентгенограмме и относительную интенсивность этих линий. Интенсивность зависит от места атома в ячейке, а положение линий - от размеров ячейки. Поэтому обе эти характеристики нужны для идентификации веществ, которая проводится сравнением рентгенограммы изучаемого вещества со стандартной. Рассмотрим последовательность работы при использовании рентгенометрической картотеки ASTM, в которой характеристики стандартных рентгенограмм записаны на карточках. Картотека ASTM имеет два указателя: предметный и

ключ. Предметный указатель используется, когда известен состав смеси, а если химический состав вещества неизвестен - ключ. В ключе для каждого соединения приведены три наиболее характерных межплоскостных расстояния с наибольшей интенсивностью. Вещества в ключе группируются по величинам первого характерного межплоскостного расстояния. Внутри группы вещества располагаются в порядке уменьшения второго межплоскостного расстояния. А третье значение межплоскостного расстояния необходимо для предварительного отбора вещества. Некоторые вещества могут повторяться в ключе, так как одно из межплоскостных расстояний может совпадать с  $d$  другого вещества.

Фазовый анализ проводится в следующей последовательности:

1) выделяют все яркие линии, и, взяв самую яркую ( $I = 100$ ) за первую характерную, выбирают по значению  $d$  в ключе ASTM соответствующую группу;

2) в выбранной группе необходимо рассмотреть в порядке уменьшения  $d$  все остальные яркие линии в сочетании с линией  $I = 100$ .

По совпадению значений  $I$  и  $d$  в первом и втором столбцах с экспериментальными определяют номер карточки. Используя карточку, проверяют полный набор  $I$  и  $d$  для данного вещества. Если большинство линий из карточки данного вещества совпадет с линиями на рентгенограмме исследуемого вещества, то считается, что наличие вещества в смеси установлено. Если часть ярких линий карточки ASTM отсутствует на рентгенограмме, то совпадение остальных линий считается случайным. Точность совпадений должна быть не менее 0.2 – 0.05 нм. Соотношение интенсивностей линий должно быть соизмеримо. Некоторые отличия интенсивностей могут быть из-за преимущественной ориентации кристаллов. Поэтому такими отклонениями можно пренебречь, а если необходимо, повторить съемку, устранив текстуру.

## 5. СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ КРИСТАЛЛОВ КУБИЧЕСКОЙ СИНГОНИИ

Метод порошка позволяет не только определить фазовый состав образцов, но и получить данные о структуре вещества: определять симметрию и параметры решетки. Для идентификации веществ, кристаллизующихся в кубической сингонии, для исследования фаз переменного состава и твердых растворов необходимо определить параметры решетки. Чтоб их рассчитать, нужно знать зависимость между размерами ячейки и величинами межплоскостных расстояний.

Рассмотрим некоторые закономерности, проявляющиеся при рассеянии



(дифракции) рентгеновских лучей на примитивной ячейке, а затем перейдем к характеристике дифракции более сложными структурами. Примитивной называют элементарную ячейку, у которой узлы расположены только в вершинах.

Как было сказано, интерференционный максимум возникает при определенном угле отражения  $\theta$  для каждой плоскости  $(hkl)$ . Зависимость между индексами отражающей плоскости  $(hkl)$  и углом скольжения  $\theta$  можно найти из формулы Вульфа - Брэгга. Для кубической элементарной ячейки получим

$$\sin\theta = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}.$$

Отсюда ясно, что чем больше сумма квадратов индексов  $(h^2 + k^2 + l^2)$  плоскости, тем больше угол отражения  $\theta$ . Следовательно, интерференционные линии на рентгенограмме будут располагаться в порядке возрастания суммы квадратов индексов отражающих плоскостей.

Итак, для кубической сингонии имеем  $1/d^2 = 1/a^2(h^2 + k^2 + l^2)$ . Сумма  $(h^2 + k^2 + l^2) = N$  выражается целым числом. Тогда для индцирования рентгенограммы нужно найти ряд всевозможных целочисленных значений  $N$ .

В случае примитивной кубической ячейки возможны любые значения  $(hkl)$  и ряд соответствует 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8... (в пределах 30 отсутствуют 7, 15, 23, 28).

В гранецентрированной ячейке разрешены линии с четной суммой индексов, что соответствует ряду 2, 4, 6, 8, 10, 12... (отсутствуют 28, 30). Исходя из этого, можно составить таблицу, показывающую очередность расположения интерференционных линий на рентгенограмме (табл. 3), разрешенные для различных кубических решеток.

Можно определить максимально возможное число интерференционных линий на рентгенограмме, учитывая, что  $\sin\theta$  не может быть больше единицы, то на снимке могут появиться лишь те линии, для которых

$$\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \leq \frac{2a}{\lambda}$$

Чем меньше  $\lambda$ , тем больше линий появится на снимке. Однако реальные кристаллы с примитивной ячейкой не существуют, атомы располагаются не только по вершинам, но и внутри, а также на боковых гранях ячейки. При этих условиях некоторые линии на рентгенограммах могут и исчезнуть, так

Таблица 3.  
Разрешенные рефлексы для различных решеток

Примитивные		Объемно- центрированные		Гранецентрированные	
$(hkl)$	$(h^2 + k^2 + l^2)$	$(hkl)$	$(h^2 + k^2 + l^2)$	$(hkl)$	$(h^2 + k^2 + l^2)$
100	1	-	-	-	-
110	2	110	2	-	-
111	3	-	-	111	3
200	4	200	4	200	4
210	5	-	-	-	-
211	6	211	6	-	-
220	8	220	8	220	8
221	9	-	-	-	-
310	10	310	10	-	-
311	11	-	-	311	11
222	12	222	12	222	12
320	13	-	-	-	-
321	14	321	14	-	-
400	16	400	16	400	16
410	17	-	-	-	-
330	18	330	18	-	-
331	19	-	-	331	19
420	20	420	20	420	20
421	21	-	-	-	-
332	22	332	22	-	-
422	24	422	24	422	24
430, 510	25	-	-	-	-
431, 510	26	431	26	-	-
333, 511	27	-	-	333	27
432, 520	29	-	-	-	-

Как относительная интенсивность рентгеновских лучей, отраженных от какой-либо плоскости  $(hkl)$ , будет меняться в зависимости от положения атомов на гранях и внутри ячейки.

## 6. ИНДИЦИРОВАНИЕ РЕНТГЕНОГРАММЫ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА С КУБИЧЕСКОЙ РЕШЕТКОЙ

Индицирование рентгенограммы, т.е. нахождение индексов отражений с теми или иными значениями  $(hkl)$  является большей частью однозначным, если достаточно точно определены значения параметров решетки и

межплоскостных расстояний. Значительно сложнее задача индирования дебаеграммы при неизвестных параметрах решетки. Если конечной целью является определение параметров элементарной ячейки исследуемых веществ, то помимо межплоскостных расстояний необходимо установить индексы каждой интерференционной линии на рентгенограмме. Эта задача решается сравнительно просто для кристаллов кубической симметрии, а для веществ с низкой симметрией она не всегда может быть решена однозначно.

Для кристаллов кубической сингонии можно воспользоваться двумя способами: графическим и аналитическим.

### 6.1. Графический способ индирования

Если вещество кристаллизуется в кубической сингонии, то

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = d\sqrt{N},$$

или

$$\sin\theta = \frac{\lambda}{2a}\sqrt{N}.$$

Таким образом,  $\sin\theta$  для данного  $N = h^2 + k^2 + l^2$  будет прямо пропорционален  $\lambda/2a$ , что используется для графического индирования. С этой целью строится график  $\sin\theta = f(\lambda/a)$  для всевозможных значений  $N$ . По оси абсцисс откладывается  $\lambda/a$ , а по оси ординат -  $\sin\theta$  (рис. 13). Нанеся на отдельную линейку в том же масштабе экспериментальные значения  $\sin\theta$ , смещаем линейку вправо или влево, пока черточки не совместятся с линиями, отвечающими разным  $h^2 + k^2 + l^2 = N$ . При этом сразу определяются индексы всех линий, а соответствующая абсцисса равна искомому значению  $\lambda/a$ . Пользуясь табл. 3,

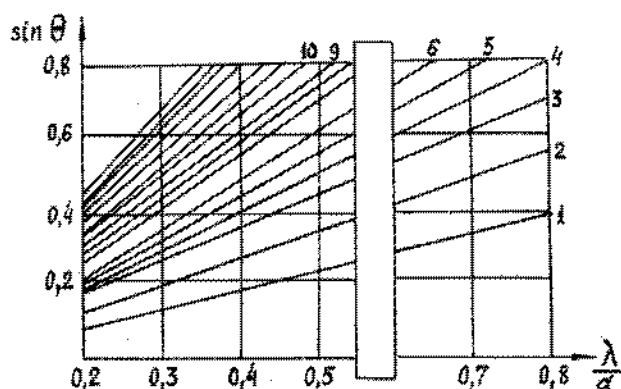


Рис. 13. График зависимости  $\sin\theta = f(\lambda/a)$  для графического индирования дебаеграмм

определяют тип решетки. Например, если первая черточка совместится с линией, отвечающей сумме  $m = 2$ , вторая - с линией  $m = 4$ , третья - с линией  $m = 6$ , то решетка объемноцентрированная и т.д.

### 6.2. Индирование аналитическим способом

Для определения типа кубической решетки достаточно проиндцировать около 10 - 15 линий рентгенограммы. Для кубической сингонии уравнение  $\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \leq \frac{2a}{\lambda}$  представим в виде  $\theta_{hkl} = A \cdot N$ , обозначив  $1/a^2 = A$ .

Так как  $(h^2 + k^2 + l^2)$  - целое число, нужно найти постоянную величину  $A$  и умножить ее на всевозможные целочисленные значения  $N$  из табл. 3.

Чтобы начать индцировать рентгенограмму, предполагая кубическую сингонию, нужно принимать первое значение  $\theta_{100} = 1 A$  и рассчитать другие возможные значения  $1/d^2$ , сравнить их с экспериментальными величинами. Если вычисленное  $\theta_{hkl} \text{ (выч)}$  не совпадает с экспериментальными величинами  $\theta_{hkl} \text{ (экс)}$ , то первое экспериментальное значение принимают за  $\theta_{110} = 2 A$  и повторяют тот же расчет. Значение  $A$ , с которым будет получен требуемый ряд чисел, близких к целым, можно принять за исходное значение.

В процессе индцирования значение  $A$  корректируется для наиболее ярких линий рентгенограммы. Так как  $A = \theta_{hkl}/N$ , точность  $A$  повышается с повышением значения  $\theta_{hkl}$ . Отсюда ясно, что значение  $A$  можно скорректировать ближе к его более точному значению, используя более высокие порядки отражений, в то время как низкие порядки отражений дают возможность приближенно определить параметры ячейки. Поэтому величину  $A$  нужно подбирать, чтобы она лучше соответствовала линиям высоких порядков. Точное значение  $A$  определяется как среднеарифметическое из величин  $A$ , рассчитанных из последних 15 - 20 линий. Это значение и используют для расчета  $1/d^2 \text{ (выч)}$ . Полученное значение  $A$  уточняют методом наименьших квадратов и по уточненному значению находят параметр элементарной ячейки  $a = \sqrt{1/A}$  и среднюю квадратичную ошибку.

## 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛА АТОМОВ В ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКЕ КУБИЧЕСКОГО КРИСТАЛЛА

По полученному параметру  $a$  рассчитывается число атомов, приходящихся на элементарную ячейку. Для этого пользуются соотношением, определяющим плотность кристалла  $\rho$ . Плотность кристалла равна общей массе атомов в элементарной ячейке, деленной на объем ячейки. Так как масса каждого атома равна его относительной атомной массе  $A_r$ , умноженной на массу 1 а.е.м. =  $1.667 \cdot 10^{-27}$  кг, для  $N$  атомов их масса равна  $N \cdot A_r \cdot 1.667 \cdot 10^{-27}$  кг. Тогда получим, что  $\rho = \frac{N \cdot A_r \cdot 1.667 \cdot 10^{-27} \text{ кг}}{V}$ .

Для кубической элементарной ячейки  $V = a^3$ , откуда  $N = \frac{\rho \cdot a^3}{A_r \cdot 1.667 \cdot 10^{-27}}$ .

Значение  $N$  определяется до целого числа.

Таким расчетом можно проверить определение типа ячейки кристалла. В объемноцентрированной ячейке число атомов, приходящихся на нее, должно быть равно 2 ( $N_{\text{оц}} = 1 + 1/8 \cdot 8 = 2$ ), а в гранецентрированной - 4 ( $N_{\text{гц}} = 1/2 \cdot 6 + 1/8 \cdot 8 = 4$ ).

## 8. ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ

При исследовании двухкомпонентных систем, в зависимости от диаграммы состояния, можно получить совершенно разные рентгенограммы. Их сопоставляют различными способами. Наиболее удачным и широко распространенным методом является построение штрих-диаграмм.

При построении штрих-диаграммы по оси абсцисс откладывается значение  $\theta$  (или  $d$ ). В точках, где имеются отражения, строятся вертикальные штрихи, высота которых пропорциональна интенсивности рефлексов. Если проводится исследование ряда составов определенной части системы (или всей системы), то на одном рисунке строятся штрих-диаграммы всех сопоставляемых образцов. Это позволяет легко сопоставить штрих-диаграммы и наглядно видеть исчезновение или появление фаз, а также смещение линий и т.д.

Рассмотрим характер рентгенограмм сплавов для разных случаев диаграммы состояния.

### 8.1. Системы с простой эвтектикой

В случае образования механической смеси двух фаз рентгенограммы сплавов системы будут состоять из суммы линий как первого, так и второго компонентов. Линии каждой фазы останутся на своих местах и характер их (ширина, расщепление дублетов и т.д.) не изменяется. В зависимости от относительного содержания фаз, соответственно, изменяется интенсивность их линий на штрих-диаграмме сплавов (рис. 14).

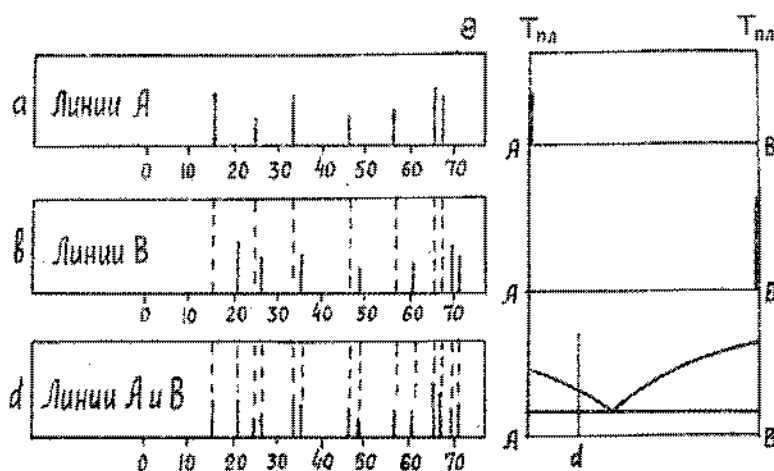


Рис. 14. Штрих-диаграммы сплавов эвтектической системы

Рентгеновский фазовый анализ покажет присутствие второй фазы при ее содержании более 1-3%.

### 8.2. Системы с непрерывными твердыми растворами

Сопоставление штрих-диаграмм твердых растворов со штрих-диаграммами исходных компонентов показывает, что на рентгенограммах обнаруживаются линии компонента, преобладающего в составе твердого раствора, но с некоторым смещением (рис. 15). Это изменение углов отражения вызывается изменением межплоскостных расстояний.

При растворимости  $B$  в  $A$  (или наоборот) линии фазы растворителя  $A$  смещаются в сторону меньших углов, если растворение  $B$  происходит с увеличением периодов идентичности растворителя и, соответственно, наоборот.

Если образуется непрерывный твердый раствор  $B$  в  $A$ , то линии растворенного  $B$  исчезают и остаются только линии  $A$ . В связи с увеличением или уменьшением периодов идентичности в области больших углов могут появиться новые рефлексы или, напротив, исчезнуть ранее получавшиеся рефлексы.

Изменение периодов идентичности при образовании твердых растворов происходит в соответствии с законом Вегарда:

$$a = a_A \cdot C_A + a_B \cdot C_B.$$

где  $C_A, C_B$  - мольные доли,  $a_A, a_B$  - периоды идентичности компонентов  $A$  и  $B$ . Если решетки кубические, то вместо  $a_A, a_B$  используются межатомные расстояния.

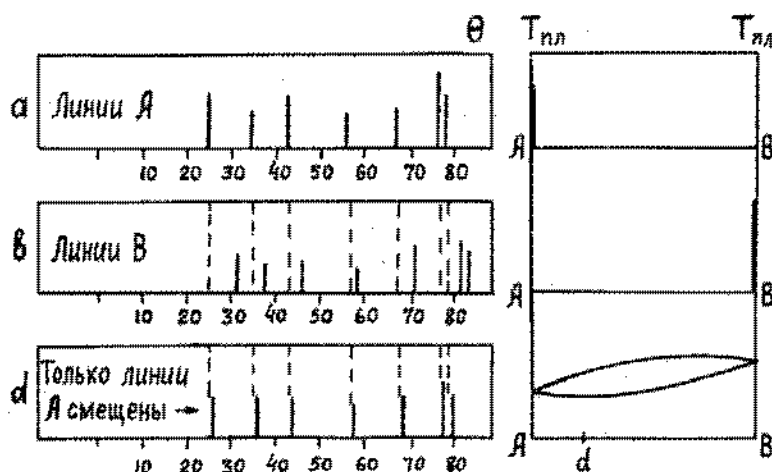


Рис. 15. Штрих-диаграммы сплавов системы с неограниченной растворимостью компонентов

### 8.3. Системы с ограниченной растворимостью в твердом состоянии без образования химических соединений

В этом случае диаграммы состояния может быть двух типов: с

эвтектикой или с перитектикой. В обоих случаях рентгенограммы могут быть получены разные, в зависимости от хода охлаждения. Закаленные образцы показывают присутствие твердых растворов состава, отвечающего температуре, от которой была осуществлена закалка. Медленно охлажденные или отожженные образцы - присутствие твердых растворов, состав которых приближается к равновесному.

На рентгенограммах твердых растворов могут быть размытые или уширенные линии из-за наличия напряжений и искажений в решетке. Таким образом, и формы линий могут дать сведения о состоянии образцов. На рис. 16 приведена обобщенная штрих-диаграмма системы с ограниченными твердыми растворами и с эвтектикой.

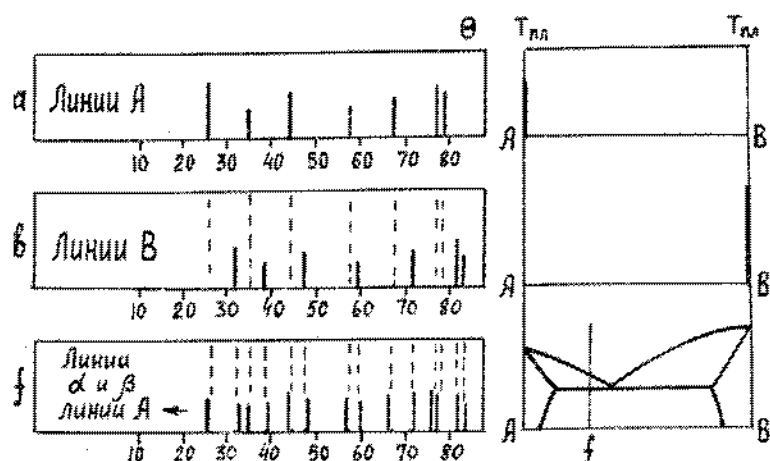


Рис. 16. Штрих-диаграммы сплава системы с ограниченными твердыми растворами

#### 8.4. Системы с химическим соединением без областей твердых растворов

На штрих-диаграммах рентгенограмм появление новой фазы - соединения  $A_x B_y$  - обнаруживается по новой серии линий, отвечающей этой фазе, помимо линий компонентов  $A$  и  $B$ . Состав, соответствующий этому соединению, будет иметь линии только этой фазы (рис. 17).

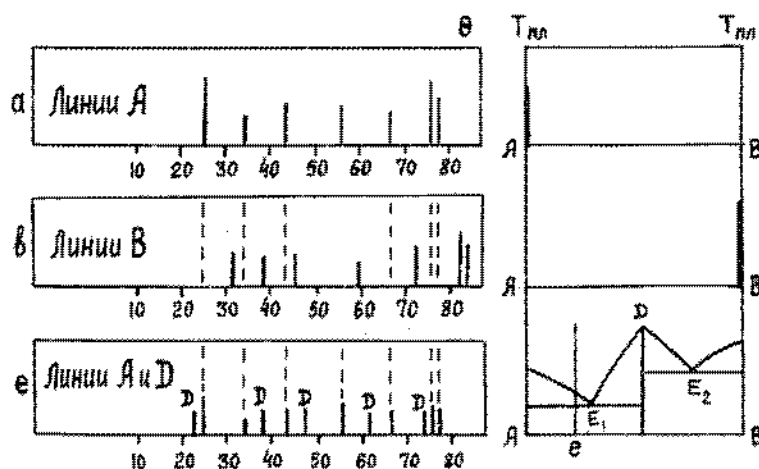


Рис. 17. Штрих-диаграммы сплава системы с химическим соединением

## 9. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

1. Произвести фазовый анализ вещества, получив рентгенограмму по методу порошка.
2. Графически или аналитически проиндцировать рентгенограмму вещества, имеющего решетку кубической симметрии.
3. Определить параметр  $\theta$  элементарной ячейки кристаллов кубической системы и определить число атомов в элементарной ячейке.

### *9.1. Подготовка образцов для рентгенофазового анализа*

Качество рентгенограмм зависит от методики подготовки образцов для съемки. Обычно вещество растирают тщательно до однородной пудры, иначе рентгенограмма будет состоять из точек. При выборе методики также надо учесть гигроскопичность веществ, возможность окисления кислородом воздуха. Нельзя и слишком сильно растирать, так как при растирании происходит полиморфное превращение, или фазы, еще не пришедшие в равновесное состояние, например, закаленные, могут перейти в равновесное.

Для камер Дебая образцы готовятся следующим образом. Гигроскопичные и окисляющиеся на воздухе вещества набивают в тонкостенный капилляр из пирексового стекла, Концы капилляра запаивают или заклеивают специальной замазкой. Диаметр капилляра внутри должен быть не более 0.5 мм, длина образца – 1.5 см.

Если вещество инертно по отношению к атмосфере, его можно нанести тонким слоем на усик из пирексового стекла диаметром 0.1 мм. Для этого вещество смешивается с клеем до получения однородной массы. Клей готовят кипячением смеси канифоли и подсолнечного масла.

Для дифрактометра (ДРОН) вещество помещают в кювету, предварительно смешав с минимальным количеством клея. При этом необходимо получить весьма гладкую поверхность образца, совпадающую с краем кюветы. Запрессовывать вещество нежелательно, так как это может привести к увеличению текстуры. Для устранения текстуры можно добавить к исследуемому веществу крахмал.

### *9.2. Порядок работы*

- 1) Изучить устройство рентгеновской камеры РВД-57 (РКУ-86 и др.). Установить образец в рентгеновской камере так, чтобы при вращении его вокруг своей оси он не отклонялся от центра.
- 2) Рентгеновскую фото пленку установить относительно рентгеновского падающего луча симметричным образом.
- 3) Рентгеновскую камеру устанавливать на рентгеновском аппарате таким образом, чтобы первичное излучение, проходя в камеру через



диафрагмы, попадало на образец и выходило из камеры через специальный тубус, снабженный флуоресцирующим экраном. Луч должен попадать в центр экрана, причем образец с помощью платформы, установленный у окна рентгеновской трубки, и юстировочных винтов камеры. На платформе камеру помещают на специальные подвижные камеры на рентгеновский луч.

4) Подобрать время съемки, учитывая следующие условия. Время съемки рентгенограмм зависит от исследуемого вещества, применяемого излучения (от 2 до 10 часов). При мягком излучении (Fe, Cr ) время съемки больше, чем при более жестком (Cu). При съемке рентгенограмм с кристаллического вещества, обладающего низкой сингонией, интенсивность линий значительно слабее, чем для вещества с кубической кристаллической решеткой.

5) После окончания времени съемки фотоленку проявлять и фиксировать в растворах по рецептам, указанным для применяемого фотоматериала.

6) Рассчитать рентгенограммы и занести результаты в таблицу. Для измерения расстояния между симметричными линиями пользоваться линейкой. Интенсивность  $I$  учитывать по семибалльной системе. Ввести поправку на диаметр образца. Исключить линии, полученные  $\beta$ -излучением. Межплоскостные расстояния  $d$  определить по таблицам или же вычислить по формуле Вульфа - Брегга.

7) При использования дифрактометра (ДРОН) целесообразно производить записи рентгенограмм с образца, подготовленного в виде шлифа или кюветы, наполненной порошком. Скорость движения диаграммной ленты должна быть 600 мм/час, а скорость движения счетчика -  $1^\circ$  или  $1/2^\circ$  в мин, что обеспечит высшую разрешающую способность метода.

Расчет рентгенограммы делают путем измерения расстояния от начала отсчета до середины линий в  $\theta$ , а интенсивность по высоте пика от уровня фона.

8) Определять фазовый состав путем сопоставления с эталонными рентгенограммами известных веществ либо с таблицами межплоскостных расстояний и интенсивностей линий (картотека ASTM).

9) Для фазы, структура которой неизвестна, проиндицировать рентгенограмму, установить тип кристаллической решетки и ее параметры.

10) Определить число атомов, приходящихся на элементарную ячейку.

## **10. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В РЕНТГЕНОВСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ**

В рентгеновской лаборатории необходимо предусмотреть меры защиты

от высокого напряжения и от рентгеновского излучения.

В установках для структурного и фазового анализа используется напряжение до 30-60 кВ. Если предусмотрен доступ к трансформатору высокого напряжения (установки типа УРС-70), например для смены кенотрона, то в таких установках дверца защитного кожуха снабжена блокировкой и при открывании дверцы высокое напряжение автоматически выключается. Его нельзя включить, если дверца кожуха открыта. Ни в коем случае не следует отключать эту блокировку. Наличие защитного кожуха делает практически невозможным поражение током высокого напряжения, но в лаборатории все же необходимо иметь резиновые коврики и рукавицы, а также штанги для снятия остаточного потенциала. Все измерительные приборы рентгеновских установок находятся в цепи низкого напряжения.

Необходимо также следить за тем, чтобы относительная влажность в лаборатории не превышала 60-70%, чтобы исключить возможность конденсации влаги на стенках рентгеновской трубки и вызываемого этим пробоя. Поскольку анод трубки охлаждается проточной водой (зачастую заметно более низкой температуры, чем температура воздуха), то возможна конденсация воды на подводящих трубках. Она особенно значительна, когда установка выключена, а водяное охлаждение - нет. Пробой может быть вызван также пылью, оседающей на внешних стенках трубки, и поэтому необходимо следить за их чистотой. Все это в основном относится к установкам с кенотроном.

Значительно сложнее осуществить защиту от рентгеновского излучения. Действие рентгеновских лучей на вещество характеризуется объемной плотностью поглощенной веществом энергии лучей или дозой лучей в веществе.

Основной рентгеновской энергетической единицей является рентген ( $p$ ), который равен такой дозе рентгеновских лучей в сухом воздухе (при нормальных условиях), при которой в результате завершения всех ионизационных процессов в воздухе создаются ионы с общим зарядом (одного знака) в одну абсолютную электростатическую единицу количества электричества на  $1 \text{ см}^3$  ( $3.3 \cdot 10^{-4}$  кулона на  $1 \text{ м}^3$ ). Таким образом,  $1 \text{ рентген} = 0.11 \text{ эрг/см}^3 = 6.9 \cdot 10^{10} \text{ эв/см}^3$ .

Мощность дозы рентгеновских лучей выражается в  $p \cdot \text{сек}^{-1}$ ,  $p \cdot \text{мин}^{-1}$  (или  $\text{эрг} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{сек}^{-1}$ ). Из-за разных коэффициентов поглощения в воздухе и других веществах дозы рентгеновских лучей в воздухе и других веществах будут различны. Если  $D$  - доза в воздухе,  $D_z$  - доза в иной среде, то  $D_z = D \cdot \frac{\gamma_z}{\gamma}$ , где  $\gamma_z$  и  $\gamma$  - линейные коэффициенты электронного преобразования рентгеновских

лучей в веществе и воздухе. Для излучения с длиной волны  $\gamma > 1 - 1.5 \text{ \AA}$   $\gamma$  и  $\gamma_z$  примерно равны  $\tau$  и  $\tau_z$  - линейным коэффициентам собственно поглощения.

При рассмотрении биологического действия рентгеновских лучей различают эритемную и толерантную дозу.

Под эритемной дозой имеют в виду среднее количество рентгеновских лучей, необходимое для характерного покраснения кожи человека. Это покраснение появляется не сразу после облучения, а спустя некоторый промежуток времени после облучения.

Толерантной дозой называется среднее количество рентгеновских лучей, переносимое организмом человека без заметных последствий при более или менее регулярном воздействии на него рентгеновскими лучами и при нормальной жизнедеятельности человека. Толерантная доза служит исходной величиной при расчете защиты от излучения. Биологический эффект облучения в первом приближении пропорционален ионизации в месте облучения, и биологические дозы примерно пропорциональны дозам в воздухе.

Величина эритемной дозы сильно зависит от жесткости рентгеновских лучей и для мягких лучей равна  $300 \text{ p}$  в воздухе ( $1 \text{ p}$  в воздухе соответствует доза в ткани  $773 \text{ p}$ ). При неоднократном облучении величина суммарной дозы, вызывающей эритемный эффект, возрастает.

Еще менее определенной является биологическая толерантная доза. Она связана не с внешними, сравнительно скоро обнаруживаемыми проявлениями, а с малозаметными, постепенно накапливающимися изменениями в организме. Последствия вредного действия малых мощностей доз рентгеновского излучения требуют чрезвычайно длительных наблюдений. Существует мнение, что средняя мощность дозы рентгеновских лучей в  $10^{-5} \text{ p} \cdot \text{сек}^{-1}$  переносится организмом человека без обнаруживаемых последствий. При облучении в течение 2.5 час за рабочий день это соответствует дозе в воздухе примерно  $0.1 \text{ p}$ . При этом следует иметь в виду, что чувствительность различных органов человеческого тела к действию рентгеновского излучения различна. Считается, что защита рентгеновских установок должна быть рассчитана так, чтобы суточная доза на менее чувствительные органы не превышала  $0.25 \text{ p}$  при регулярных клинических наблюдениях и  $0.1 \text{ p}$  при их отсутствии (для высокочувствительных органов допустимые дозы снижаются в 10 раз). Доза в воздухе порядка  $0.1 \text{ p}$  соответствует средней мощности дозы  $p'_T \approx 10^{-5} \text{ p} \cdot \text{сек}^{-1}$ , что дает для интенсивности падающих лучей ( $\gamma = 1.5 \text{ \AA}$ )

$$I = \frac{1 \cdot 10^{-5}}{8.5 \cdot 1.29 \cdot 10^{-3}} = 0.9 \cdot 10^{-3} \text{ p} \cdot \text{см} \cdot \text{сек}^{-1} = 10^{-4} \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-2} \text{ сек}^{-1}.$$

Это значение интенсивности соответствует  $7.6 \cdot 10^{-3}$  квантов

рентгеновских лучей, проникающих за секунду через  $1 \text{ см}^2$  поверхности кожи. Для дозы в  $0.05 \text{ р}$  при пятичасовом рабочем дне эту величину следует уменьшить в четыре раза. Облучение за рабочую неделю не должно в среднем превышать  $0.3 \text{ р}$ . Допустимая доза облучения за 10 лет (в возрасте до 30 лет) составляет  $50 \text{ р}$ , в возрасте 30-70 лет - не свыше  $150 \text{ р}$ . При некоторых заболеваниях систематическое воздействие рентгеновских лучей вообще недопустимо. Сотрудники рентгеновских лабораторий должны подвергаться систематическому медицинскому обследованию (не реже одного раза в год). Продолжительность рабочего дня при работе с установками для структурного анализа равна пяти часам.

Большинство выпускаемых промышленностью дозиметров рассчитано на измерение значительно более жесткого излучения, чем то, с которым приходится сталкиваться при фазовом анализе. Это создает затруднения при дозиметрических измерениях в рентгеновских лабораториях. Мы не будем останавливаться на описании устройства дозиметров.

Основную опасность при работе с рентгеновскими трубками типа БСВ представляет облучение первичным пучком рентгеновских лучей. Если часть окошек рентгеновской трубки не используется, то они обязательно должны быть закрыты свинцовыми пластинками. Для ослабления первичного пучка до безопасной дозы необходима свинцовая фольга толщиной около 2-3 мм. Такая фольга может быть использована в качестве заглушек для неиспользуемых первичных пучков. Если же пучок используется, то роль защитного экрана для первичного пучка играет сама камера. В этом случае облучение может быть вызвано однократно рассеянным излучением. Если специальной защиты от вторичного излучения не предусмотрено, то сотрудники рентгеновской лаборатории не должны находиться в том же помещении, что и работающие установки (пульты управления должны быть вынесены в другую комнату). Для защиты от вторичного (однократно рассеянного) излучения необходима свинцовая ширма с фольгой толщиной в 0.5 мм (при напряжении на трубке меньше 50 кВ). Если нет возможности установить такую ширму, то необходимо первичный пучок от трубки до диафрагмы камеры пропускать через свинцовую трубку, что сведет к минимуму интенсивность однократно рассеянного излучения и неиспользуемой части первичного пучка. Свинцовую ширму следует устанавливать высотой в человеческий рост.

Защитные ширмы не должны создавать препятствий при установке камер. Время установки камеры должно быть сведено к минимуму и при установке следует пользоваться экраном из свинцового стекла и специальными резиновыми перчатками, содержащими свинец. Если таких

перчаток нет, то все манипуляции при установке камер необходимо производить при выключенной установке.

Источником рентгеновского излучения может быть также кенотрон при напряжении накала значительно меньшем (на 2-3 вольта) напряжения, необходимого для нормальной работы. Защита от этого излучения не предусмотрена, необходимо иметь это в виду и систематически проверять правильность режима работы кенотрона.

Надежность защиты в рентгеновских лабораториях необходимо проверять с помощью дозиметров.

Поскольку установки высокого напряжения при работе вызывают ионизацию воздуха, что сопровождается образованием окислов азота и озона, помещения рентгеновских лабораторий должны иметь приточно-отточную вентиляцию с трехкратным обменом воздуха в час. Отсос воздуха должен осуществляться снизу (на высоте 20-30 см от пола), так как озон и двуокись азота тяжелее воздуха.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. - М., 1972. - 107 с.
2. Ковба Л.М., Трунов В.С. Рентгенофазовый анализ. - М., 1976. - 158 с.
3. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. - М.: Высшая школа, 1982. - 341 с.
4. Васильев Е.К., Нахмансон М.С. Качественный рентгенофазовый анализ. - Новосибирск, 1986. - 138 с.
5. Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической химии. - М.: Изд-во МГУ, 1991. - 256 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
1. Введение .....	3
2. Рентгеноанализ .....	3
2.1. Возможности и преимущества рентгеновского анализа .....	3
2.2. Рентгеновские спектры и выбор излучения .....	4
3. Рентгеновский анализ по методу порошка .....	9
3.1. Элементарная ячейка кристалла. Кристаллографические индексы плоскостей .....	9
3.2. Межплоскостные расстояния .....	11
3.3. Дифракционная картина для поликристаллов (порошков).....	12
3.4. Методы регистрации рентгеновских излучений .....	12
3.5. Рентгеновские дифрактометры .....	14
4. Фазовый анализ веществ .....	20
4.1. Промер и расчет дебаеграмм и дифрактограмм .....	20
4.2. Определение фазового состава смеси веществ .....	22
5. Структурный анализ кристаллов кубической сингонии .....	23
6. Индицирование рентгенограмм поликристаллических веществ с кубической решеткой .....	25
6.1. Графический способ индицирования .....	26
6.2. Индицирование аналитическим способом .....	27
7. Определение числа атомов в элементарной ячейке кубического кристалла .....	27
8. Фазовый анализ бинарной системы .....	28
8.1. Системы с простой эвтектикой .....	28
8.2. Системы с непрерывными твердыми растворами .....	29
8.3. Системы с ограниченной растворимостью в твердом состоянии без образования химических соединений .....	29
8.4. Системы с химическим соединением без областей твердых растворов .....	30
9. Лабораторные работы .....	31
9.1. Подготовка образцов для рентгенофазового анализа .....	31
9.2. Порядок работы .....	31
10. Техника безопасности при работе в рентгеновской лаборатории ....	32
ЛИТЕРАТУРА .....	37